

УДК 544.723

## РАЗДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СЛОЯХ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОВ МЕТАЛЛОВ

М.А.Гавриленко

Томский государственный университет, химический факультет  
634050, Томск, пр.Ленина 36  
dce@mail.ru

Поступила в редакцию 26 ноября 2004 г.

Исследовано газохроматографическое разделение смесей альдегидов, спиртов и кетонов различного строения на адсорбционных слоях диэтилдитиокарбаматов никеля, меди, цинка и олова. Рассчитаны термодинамические параметры и показана зависимость порядка элюирования сорбатов от их способности к донорно-акцепторным взаимодействиям с ионом металла в составе диэтилдитиокарбаматного комплекса.

**Гавриленко Михаил Алексеевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры органической химии ХФ Томского государственного университета.**

**Область научных интересов: сорбционные процессы с участием комплексов металлов, газовая хроматография.**

**Автор 126 опубликованных работ.**

Комплексообразовательная газовая хроматография, развитие которой началось в 1955 с работ Брэдфорда [1], в настоящее время находит широкое практическое применение при анализе любых объектов природного и техногенного происхождения [2-7]. В качестве сорбентов, способных к специфическим межполярным взаимодействиям используют как соли металлов, так и новые материалы с возможностью образования неустойчивых комплексов «металл-сорбат»: комплексные соединения, металлоорганические полимерные соединения, жидкие кристаллы и фуллерены с внедренными атомами металлов [8-13]. Адсорбционные слои комплексов металлов отличаются термической стабильностью и способностью к селективному аналитическому разделению и сорбционному концентрированию [14-16].

В настоящей работе представлены результаты по разделению смесей кислородсодержащих соединений, включающих альдегиды, спирты и кетоны различного строения на диэтилдитиокарбаматных (DEDTC) комплексах Ni, Zn, Cu и Sn.

### Экспериментальная часть

Разделение осуществляли на хроматографе Shimadzu GC-14B с пламенно-ионизационным детектором и стеклянными колонками 1,2 м x 3 мм ID. В качестве газа-носителя использовали гелий со скоростью 40 см<sup>3</sup>/мин. Все разделения проводили в изотермическом режиме от 80 до 150°С с интервалом в 10°С.

Синтез фаз проходил по стандартным методам получения комплексов металлов [17]. Соответствие синтезированных комплексов проверено элементным анализом и по эталонным ИК-спектрам базы данных NIST [18]. Сорбенты готовили нанесением диэтилдителикарбаматов металлов из растворителя на поверхность Chromosorb W-AW (60-80 меш) в количестве 5 мас.%. Избыток растворителя удаляли при пониженном давлении. Сорбент помещали в колонки и кондиционировали 8 часов при 160°С.

### Результаты и их обсуждение

Диэтилдителикарбаматные комплексы металлов представляют собой плоские структуры, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям атома металла с нуклеофильными фрагментами сорбатов. Атомы азота лигандов обладают малой способностью к комплексообразованию, поскольку частично компенсируют дефицит электронной плотности на центральном ионе металла [19]. Таким образом, адсорбционный слой диэтилдителикарбаматного комплекса представляет собой одноцентровую плоскую поверхностную структуру, способную к межмолекулярным взаимодействиям которой определяется только ионом металла. С одной стороны такое строение не позволяет дополнительно управлять селективностью сорбента за счет изменения геометрии комплекса и положения лигандов, как например в исследованных ранее ацетилацетонатах металлов [20,21]. С другой стороны, это дает возможность беспрепятственного взаимодействия сорбатов с хроматографической фазой и более выра-

женное разделение смесей органических соединений.

Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям оценены эффективная теплота сорбции, характеризующие удерживание сорбатов ( $\Delta H^0$ ) и чистая теплота сорбции, связанная с взаимодействием вещества непосредственно со стационарной фазой ( $\Delta H_s$ ). Разность между ними представляет собой величину теплоты адсорбции на границах раздела фаз в хроматографической системе.

Расчет эффективной теплоты сорбции проводили по уравнению

$$\ln V_g^T = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const},$$

где  $V_g^T$  - удельный удерживаемый объем сорбата при определенной температуре. Чистую теплоту сорбции рассчитывали как

$$\ln K_l = - \frac{\Delta H_s}{RT} + \text{const},$$

где  $K_l$  - коэффициент распределения сорбата в системе газ - стационарная фаза [22].

Разделение со степенью  $\gamma > 1,3$  может быть достигнуто при разности парциальных мольных энергий сорбции более 0,4 кДж/моль [23]. Данные табл. 1. показывают, что на исследованных сорбционных слоях возможно разделение практически всех пар сорбатов за небольшим исключением. При понижении температуры колонки до 90°С достигнуто разделение всех веществ, но это представляется неэффективным ввиду увеличения времени анализа смеси в 2,5 раза.

Таблица 1

Эффективная и чистая теплоты сорбции на DEDTC комплексах металлов

Сорбат	Ni DEDTC <sub>2</sub>		Cu DEDTC <sub>2</sub>		Zn DEDTC <sub>2</sub>		Sn DEDTC <sub>2</sub>	
	$\Delta H^0$	$\Delta H_s$	$\Delta H^0$	$\Delta H_s$	$\Delta H^0$	$\Delta H_s$	$\Delta H^0$	$\Delta H_s$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Метанол	22,30	2,49	22,42	4,45	23,01	4,74	18,55	3,44
Этанол	22,74	2,52	22,80	4,71	23,25	5,01	18,94	3,71
изо-Пропанол	23,47	2,55	23,76	4,98	24,08	5,48	19,47	4,38
Пропанол-1	23,82	2,58	24,10	5,14	24,46	5,85	20,84	4,84
трет-Бутанол	24,26	2,61	26,53	5,43	24,79	6,18	21,29	5,38
изо-Бутанол	25,39	2,63	25,22	5,61	25,64	6,54	21,84	5,85
Бутанол-1	26,86	2,76	26,69	5,68	26,16	6,64	22,31	6,32
изо-Пентанол	27,82	2,82	27,31	6,42	27,91	6,91	23,66	6,76
Пентанол-1	28,56	2,90	28,76	6,60	28,83	7,27	24,45	7,43
Пропанон-2	22,94	1,75	23,22	3,08	23,53	3,99	19,26	2,57
Бутанон-2	23,25	1,94	23,63	3,29	24,08	4,32	20,27	2,73
Пентанон-2	24,40	1,96	14,08	3,58	24,59	4,81	21,74	2,92

Окончание табл.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гексанон-2	25,05	2,00	24,24	3,61	25,79	4,87	23,17	2,97
Ацеталь	16,49	2,21	14,69	4,64	14,91	3,17	20,05	3,22
Пропаналь	17,85	2,50	15,64	4,98	16,10	3,51	21,86	3,34
Бутаналь	18,59	2,62	16,76	5,19	16,82	3,76	22,85	3,41
Пентаналь	19,42	2,91	17,63	5,59	17,71	4,01	23,74	3,43
Метилацетат	18,12	1,72	17,41	4,95	18,36	3,33	18,64	2,55
Этилацетат	18,60	1,73	18,53	5,42	19,06	3,49	20,49	2,62
Бутилацетат	20,14	1,94	20,11	5,51	22,87	3,82	23,15	2,65

Для сорбентов с DEDTC меди и никеля селективность  $\sigma$ , внутри гомологического ряда, рассчитанная для *n*-спиртов, альдегидов и кетонов, яв-

ляется постоянной, совпадая для различных пар в пределах случайной погрешности, что свидетельствует о достаточной четкости разделения (табл.2).

Таблица 2  
Селективность разделения внутри гомологического ряда на DEDTC комплексах металлов

	Ni DEDTC <sub>2</sub>	Cu DEDTC <sub>2</sub>	Zn DEDTC <sub>2</sub>	Sn DEDTC <sub>2</sub>
<i>n</i> -Спирты	1,3-1,5	1,7-1,8	1,5-1,6	1,2-1,6
Альдегиды	1,4-1,5	1,5-1,6	1,4-1,5	1,7-1,8
Кетоны	1,3-1,4	1,5-1,6	1,4-1,5	1,4-1,5

Коэффициент  $\sigma$ , определяет различие в удерживании между двумя соседними гомологами и служит показателем постоянства взаимодействия сорбент-сорбат. Некоторая нестабильность при разделении гомологов *n*-спиртов наблюдается на DEDTC олова указывает на возможность образования более устойчивых комплексов и связана постепенным увеличением  $\sigma$ , от спиртов C2 к C7.

В качестве общей меры селективности полученных неподвижных фаз также использован коэффициент  $\sigma$ ,, определенный из расстояния между линиями логарифмов удерживаемого объема от температуры кипения для различных гомологических рядов. Для зависимостей спирт / альдегид / кетон на сорбентах, содержащих со-

ответствующий хелат, получены следующие минимальные относительные расстояния: Ni - 1.82; Cu - 1.34; Sn - 1.45; Zn - 1.64. Следовательно, при одинаковой эффективности колонок, сорбент с DEDTC никеля наиболее подходит для анализа групповой смеси кислородсодержащих соединений, поскольку обладает самым высоким для исследованных сорбентов значением  $\sigma$ ,.

Таким образом, газохроматографическое разделение кислородсодержащих соединений может быть успешно проведено на слоях диэтилдитиокарбаматов металлов. Наилучшее разделение сложной смеси достигнуто на DEDTC никеля, а разделение гомологов на DEDTC комплексах меди и цинка.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Bradford W.B. Determination of alkenes on stationary phase of polyethylene glycol with silver nitrate by gas chromatography / W.B.Bradford, D.Harvey and D.E.Chalkey // J. Inst. Petroleum. 1955. V.41. P.80.
- Слизов Ю.Г. Новые сорбционные материалы для концентрирования фенола из водных объектов / Ю.Г.Слизов, М.А.Гавриленко // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т.9, №5. С.695-697.
- Слизов Ю.Г. Разделение триметилсилильных производных аминокислот методом газовой хроматографии на хелатсодержащей неподвижной фазе / Ю.Г.Слизов, М.А.Гавриленко, А.Г.Лосев // Журн. физ. химии, 2004, Т.78, №2. С.378-379.
- Yang Z. Application of novel sol-gel fullerene coating todetermine the phthalic diesters in the dipping solution of plastics in water by solid-phase / Z.Yang, Z.Weiya, W.Chengyun W. et al. // Fenxi Huaxue. 2004, V.32. №5, P.637-640.
- Aggarwal S.K. Determination of isotope ratios of chromium, nickel, zinc and copper by gas chromatography-mass spectrometry by using volatile metal-chelates / S.K.Aggarwal, M.Kinter, M.R.Wills et al. // Anal. Chim. Acta. 1989. V.224. P.83-95.
- Toussaint B. Determination of the enantiomers of 3-

- tert.-butylamino-1,2-propanediol by high-performance liquid chromatography coupled to evaporative light scattering detection / B.Toussaint, A.L.Duchateau, S. van der Wal et al. // J. Chromatogr. 2000. V. 890. P. 239-249.
7. Cook L.W. Steam distillation and gas-liquid-chromatographic determination of triallate and diallate in milk and plant-tissue / L.W.Cook, F.W.Zach, J.R.Fleeker // J.Assoc. Anal. Chem. 1982. V.65. P.215-217.
8. Wyratt J.M. Chromatographic separation of 3,4-difluorophenylacetic acid and its positional isomers using five different techniques / J.M.Wyratt, B.D.Johnson, L.Zhou et al. // J. Chromatogr. 2000. V.866. P.281-292.
9. Слизов Ю.Г. Исследование термодинамических характеристик комбинированных жидких фаз для газовой хроматографии на основе полиэтиленгликоля и ацетилацетонатов металлов / Ю.Г.Слизов, М.А.Гавриленко, Т.Н.Матвеева и др. // Журн. физ. химии, 2000, Т. 74, №2. С.297-299.
10. Слизов Ю.Г. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии / Ю.Г.Слизов, М.А.Гавриленко // Журн. коорд. хим, 2002, Т.28, №.10. С.783-800.
11. Meirong H. Properties and potential applications of functional liquid crystalline polyacrylates with side chain mesogens / H.Meirong, L.Xingui, W.Yanhui. // Gongneng Cailiao. 2002, V.33, №5. P.468-470.
12. Betts T. J. Selection of a trio of different selective gas chromatographic stationary phases, and use of retention ratios between phase pairs to indicate some solute structures: "MPMS" liquid crystal polysiloxane re-assessed // Chromatographia. 2003. V.58, № 7/8. P.459-463.
13. Munoz J. Solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry using a fullerene sorbent for the determination of inorganic mercury(II), methylmercury(I) and ethylmercury(I) in surface waters at sub-ng/ml levels / J.Munoz, M.Gallego, M.Valcarcel // J. Chromatogr. 2004. V.1055. P.185-190.
14. Карцова Л. А. Новые неподвижные фазы на основе фуллерена для газовой хроматографии / Л.А.Карцова, А.А.Макаров // Журн. аналит. химии. 2004. Т.58, №8. С.812-818
15. Слизов Ю.Г. Сорбция на полисорбе с радиационно-привитым хелатным слоем / Ю.Г.Слизов, В.Г.Березкин, М.А.Гавриленко и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т.74. №5. С.844-845.
16. Мокроусов Г.М. Межмолекулярные взаимодействия в системе полиметилметакрилат – трифторацетаты серебра / Г.М.Мокроусов, Н.А.Гавриленко, Н.Г.Гарбер и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т.75. №6. С. 1137-1139.
17. Слизов Ю.Г. Газохроматографические свойства силохрома со слоями диметилглиоксимата и ацетилацетоната никеля на поверхности / Ю.Г.Слизов, М.А.Гавриленко // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56. №6. С. 638-642.
18. Слизов Ю.Г. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии / Ю.Г.Слизов, М.А.Гавриленко. Санкт-Петербург: Изд-во СпецЛит, 2003. 140 с.
19. NIST Standard Reference Database <http://webbook.nist.gov/chemistry/> 2003 Release.
20. Yeh C. F. Application of dithiocarbamate resin-metal complexes as stationary phases in gas chromatography / C.F.Yeh, S.D.Chyueh, W.S.Chen // J. Chromatogr. 1992. V.630. P.275-285.
21. Слизов Ю.Г. Хроматографическое разделение углеводов в потоке водяного пара на силипоре с поверхностно-привитыми слоями ацетилацетонатов металлов / Ю.Г.Слизов, М.А.Гавриленко, Т.Н.Матвеева // Нефтехимия. 2001. Т.41. №2. С. 134-137.
22. Березкин В. Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.:Химия, 1986. 111 с.
23. Слизов Ю.Г. Применение ацетилацетонатов металлов как нанесенной фазы на сорбентах силипор и хроматон / Ю.Г.Слизов, М.А.Гавриленко, Т.Н.Матвеева // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73, №8. С.1286-1291.

\* \* \* \* \*

# SEPARATION OF OXYGEN CONTAINING SUBSTANCES WITH METALS DEITHYLDITIOCARBAMATE COMPLEXES LAYERS

M.A.Gavrilenko

*Gas chromatographic separation of mixes of aldehydes, alcohols and ketones with various structure on adsorption layers of nickel, copper, zinc and tin deithylditiocarbamates was investigated. Thermodynamic parameters were designed and dependence of the order of elution of sorbates from their ability to donor-acceptor interactions with a metals ion in diethylditiocarbamate complex was shown.*